PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-096202
(43)Date of publication of application : 11.04.1995

(51)Int.Cl. B01J 35/02
B01J 21/06
B01J 35/06
C02F 1/32
C02F 1/58

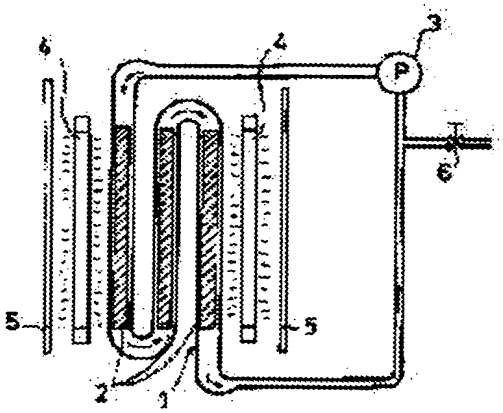
(21)Application number : 04-143692
(22)Date of filing : 11.05.1992

(71)Applicant : MURABAYASHI MASAYUKI
ITO KIMINORI
NIPPON MUKI CO LTD

(72)Inventor : MURABAYASHI MASAYUKI
ITO KIMINORI
KAWASHIMA KOICHI
MASUDA RYUJI
TAKAHASHI WATARU

(54) PHOTOCATALYST FOR TREATING HARMFUL SUBSTANCE CONTAINED IN LIQUID, AND TREATING DEVICE THEREFOR

(57)Abstract:
PURPOSE: To treat harmful substance contained in liquid with high efficiency and maintain high efficiency over a long period without peeling off and falling of titanium oxide by forming the film of titanium oxide on each heat resistant fiber itself of woven fabric constituted of heat resistant fiber having light transmission properties.
CONSTITUTION: In a photocatalyst 2 for treating harmful substance contained in liquid, the film of titanium oxide is formed on each heat resistant fiber itself of woven fabric constituted of heat resistant fiber having light transmission properties. The photocatalyst 2 for treating harmful substance contained in liquid is arranged in a vessel 1 made of a transparent quartz tube. A solution containing harmful substance is circulated and passed into the vessel 1 through a pump 3. Harmful substance is treated by applying light from a light source 4 provided in the vicinity of the vessel 1. Thereby, since the specific surface area of the film on woven fabric is larger in the several degrees in comparison with the case for covering the rod and the sphere of glass with the film, contact area with water is increased. Further light is sufficiently transmitted to the inside and treatment efficiency is drastically enhanced because of material in which woven fabric having light transmission properties is covered with titanium oxide.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	19.02.1999
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	3358826
[Date of registration]	11.10.2002
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)公開特許公報（Ａ）　(11)特許出願公開番号

特開平7－96202

(43)公開日　平成７年(1995)４月11日

(51)Int.Cl.[6]		識別記号	庁内整理番号	ＦＩ	技術表示箇所
Ｂ０１Ｊ	35/02	Ｊ	8017－4G		
	21/06	Ｍ	8017－4G		
	35/06	Ａ	8017－4G		
Ｃ０２Ｆ	1/32	ＺＡＢ			
	1/58	Ａ			

審査請求　未請求　請求項の数５　ＦＤ　（全５頁）

(21)出願番号　特願平4－143692

(22)出願日　平成４年(1992)５月11日

特許法第30条第１項適用申請有り　平成４年３月16日　社団法人日本化学会発行の「日本化学会第63春季年会1992年講演予稿集Ｉ」に発表

(71)出願人　591095476
村林　眞行
神奈川県横浜市旭区笹野台四丁目25番14号

(71)出願人　390001133
伊藤　公紀
東京都目黒区目黒本町１丁目16番13号　マンションニューメグロ906

(71)出願人　000232760
日本無機株式会社
東京都千代田区神田錦町３丁目１番地

(72)発明者　村林　眞行
神奈川県横浜市旭区笹野台４－25－14

(74)代理人　弁理士　清水　善▲廣▼

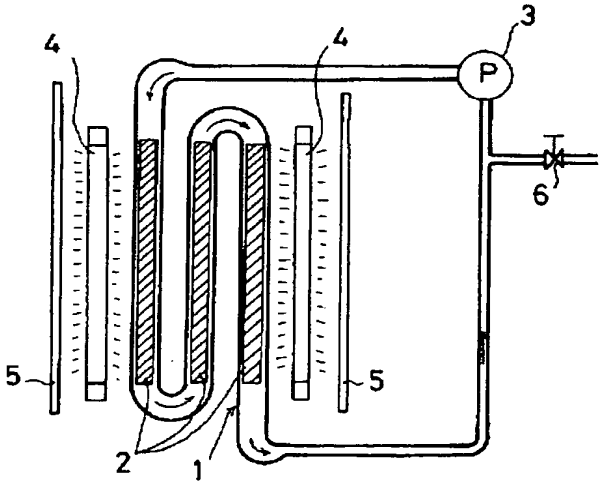
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　液中有害物質処理用光触媒及び液中有害物質処理装置

(57)【要約】

【構成】　光透過性を有する耐熱性繊維からなる織布の各耐熱性繊維自体に酸化チタンの被膜を形成したことを特徴とする液中有害物質処理用光触媒を、有害物質を含む溶液を通過させる容器内に配置し、該光触媒に光照射する。

【効果】　本発明による光触媒は、光透過性が良く、かつ水との接触面積が大きいため、液中の有害物質を高効率で処理できるという効果を有する。また、織布を構成する繊維の一本一本に均一にかつ強固に酸化チタン膜が被覆されているため、酸化チタンの剥離や脱落がなく、長期に亘り高効率を維持し、また、水の濁りもないので粉体等を回収する必要がないという効果を有する。また、フレキシブル性を有するので、複雑な形状の容器にも適用することが可能となり、カラム化も可能であるという効果を有する。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】
【請求項１】　光透過性を有する耐熱性繊維からなる織布の各耐熱性繊維自体に酸化チタンの被膜を形成したことを特徴とする液中有害物質処理用光触媒。
【請求項２】　前記耐熱性繊維はガラス繊維であることを特徴とする請求項１記載の液中有害物質処理用光触媒。
【請求項３】　前記酸化チタンの被膜は、該織布に光硬化樹脂と加熱により酸化チタンになる前駆体とを相溶性のある溶媒に溶解してなる溶液を保持させ、該保持された溶液中の光硬化樹脂を光硬化させた後、該織布を乾燥し、焼成することにより形成したものであることを特徴とする請求項１または２記載の液中有害物質処理用光触媒。
【請求項４】　前記酸化チタンに貴金属類を担持させたことを特徴とする請求項１乃至３の何れかに記載の液中有害物質処理用光触媒。
【請求項５】　有害物質を含む溶液を通過させる容器内に前記請求項１乃至４の何れかに記載の液中有害物質処理用光触媒を配置すると共に該液中有害物質処理用光触媒に光を照射するための光源を備えたことを特徴とする液中有害物質処理装置。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】本発明は、光を照射することにより液中に存在するトリクロロエチレン、クロロホルム、ダイオキシン等の有機ハロゲン化合物や、シアン、農薬成分等の有害物質を効率良く分解、除去したり或いは液中に存在する菌を殺菌して低減したり等して液中有害物質を処理できる液中有害物質処理用光触媒とそれを利用した液中有害物質処理装置に関する。
【０００２】
【従来の技術】従来、光触媒を利用して液中の有害物質を処理する方法としては、酸化チタン粉体を液中に分散させてこれに有害物質を含む溶液を流し込み、光を照射して分解処理する方法や、ガラス棒やガラス球に酸化チタン膜を被覆したものを液中に配置し、これに有害物質を含む溶液を流し込み、光を照射して分解処理する方法が知られている。
【０００３】
【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記従来の酸化チタン粉体を液中に分散させる方法は、粉体と液体を分離するために下流側にろ過膜を設ける必要があり、そのために圧力損失が高くなるという欠点を有する。また、粉体を液中に分散させると光が最外層のみで吸収され、照射光が内部まで透過しにくくなり、処理効率が小さくなるという欠点を有する。また、前記従来の酸化チタン膜を被覆したガラス棒やガラス球を用いる方法は、粉体を回収するろ過膜を設置する必要はなく、光も透過するが、水との接触界面が少なくなり処理効率が悪いという欠点を有する。本発明は前記欠点を解消することのできる液中有害物質処理用光触媒とそれを利用した液中有害物質処理装置を提供することを目的とする。
【０００４】
【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために、本発明の液中有害物質処理用光触媒は、光透過性を有する耐熱性繊維からなる織布の各耐熱性繊維自体に酸化チタンの被膜を形成したことを特徴とする。
【０００５】前記酸化チタンの被膜は、該織布に光硬化樹脂と加熱により酸化チタンになる前駆体とを相溶性のある溶媒に溶解してなる溶液を保持させ、該保持された溶液中の光硬化樹脂を光硬化させた後、該織布を乾燥し、焼成することにより形成したものであることが好ましい。
【０００６】前記光透過性を有する耐熱性繊維からなる織布としてはガラス繊維からなる織布が好ましく、またその目付け（ｇ／m^2）は、特に限定されるものではないが、取扱い性や分解効率の観点から、一般には１００～９００ｇ／m^2 程度のものを用いる。尚、ガラス繊維の種類としては、石英ガラス、高石英ガラス、Ｅガラス、Ｃガラス、Ｓガラス、Ａガラス等、光を透過させるものならばどのような組成でも構わないが、経済性の観点からＥガラス繊維が好ましい。また、アルミナ繊維等、光透過性を有する耐熱性繊維であれば、織布を構成する繊維の種類は何ら限定されるものではない。また、耐熱性繊維の平均繊維径は、特に限定されるものではないが、製造可能でしかも液体との接触面積を確保して効率を得るため５～１５ミクロンが好ましい。また、織布の織り方は平織、綾織、朱子織など、どのような織り方でも構わないが、光透過性の観点から平織が好ましい。また、打込み密度、厚さ、引張強度は特に限定されるものではないが、液体に対する強度の観点から、各々タテ、ヨコ共に１０～８０本／２５ｍｍ、０．０１～２．０ｍｍ、５ｋｇｆ／２５ｍｍ巾以上が好ましい。
【０００７】前記光硬化樹脂は、紫外線硬化樹脂、放射線硬化樹脂等、光エネルギーで硬化する樹脂であればよい。
【０００８】前記加熱により酸化チタンとなる前駆体としては、チタンアルコキシド、チタン塩化物、チタン硫化物、チタン金属酢酸塩等が使用できるが、前記光硬化樹脂との相溶性の関係から、アルコール類を相溶性溶媒とする場合はチタンアルコキシド、水を相溶性溶媒とする場合はチタン塩化物を選択することが好ましい。しかし、前記前駆体と光硬化樹脂が相溶する場合はどのような組み合わせを選択しても構わない。
【０００９】このようにして得られた光硬化樹脂と酸化チタン前駆体を含んだ溶液に、前記織布を浸漬するなどして、織布に溶液を保持させた後、光硬化樹脂が光硬化するエネルギーを有する光を照射し、酸化チタンの前駆体を含む溶液を硬化させる。

BEST AVAILABLE COPY

【００１０】その後、乾燥機などにて繊布を乾燥する。このときの乾燥温度は４０～８０℃の範囲で行うのが好ましい。

【００１１】次に、乾燥した繊布を焼成することにより、光硬化樹脂や酸化チタンの前駆体を構成している有機残基を取り除く。この焼成で酸化チタンの前駆体は酸化チタンに変化し、繊布を構成する繊維一本一本に酸化チタンが被覆された繊布が得られる。

【００１２】酸化チタン被膜の厚みは、膜の接着性や光透過性から１ミクロン以下が好ましい。１ミクロンを越えると膜の剥離が生じ、水の濁りや処理効率の低下が生じる。また、光の透過性も悪くなり、繊布内部まで光が到達しにくくなり分解効率的にも好ましくない。また、繊布全体から考えると、被覆した酸化チタンの被覆量は繊布全体に対して４０重量%以下が好ましい。この場合も、４０重量%を越えると光の透過性が悪くなり、酸化チタンの剥離も生ずるため好ましくない。尚、酸化チタンの厚みは、溶液の酸化チタン前駆体の濃度を調整するか、前記被膜作成工程を繰り返すことにより変化させることが可能である。

【００１３】また、酸化チタンに貴金属類を担持するのが好ましく、この場合の貴金属類としては、白金、パラジウム、ロジウム、金、銀、ルテニウム等の金属及びその金属酸化物が好ましい。担持方法は、光析出法を用いれば容易である。

【００１４】本発明の液中有害物質処理装置は有害物質を含む溶液を通過させる容器内に前記液中有害物質処理用光触媒を配置すると共に該液中有害物質処理用光触媒に光を照射するための光源を備えたことを特徴とする。前記装置は例えば、容器をプラスチック類、ホウ珪酸塩ガラス或いは、石英ガラス等による透明容器に構成して、該容器の外部から光を照射するようにしてもよく、或いは、該容器を特に透明容器にすることなく該容器内に光源を配置するようにしてもよい。また、光源は低圧水銀灯やブラックライト蛍光灯等、光硬化樹脂が光硬化するエネルギーを有するものであれば任意である。

【００１５】

【作用】繊布を構成する各光透過性を有する耐熱性繊維自体に酸化チタンの被膜を形成した繊布は、ガラス棒やガラス球に被覆した場合に比べて被膜の比表面積が数段大きいため、水との接触面積が大きくなる。また、光透過性を有する繊布に酸化チタン膜を被覆した材料ゆえ、粒子を分散させた如く光が吸収されることが少なく、繊布の内部まで充分に光が透過する。そのため、液中の有害物質の分解等の処理効率が大幅に高くなる。また、酸化チタンの被膜は前記の如く耐熱性繊維一本一本に、均一にかつ強固に被覆されているため、高効率にもかかわらず酸化チタンの剥離が無く、従って水の濁りもなく、粒子状物を回収する必要もない。

【００１６】この酸化チタンの表面に貴金属を担持させると、電気化学的に有害物質の分解反応が促進されるため好ましい。

【００１７】従来より知られているところの、溶液に被膜形成対象物を浸漬して被膜を形成する方法は、ガラス棒、ガラス球、ガラス板等の単一物に酸化チタン被膜を形成するのには適する。この方法で多くの繊維で構成されている繊布に一度に酸化チタン膜を被覆する場合は、繊布を酸化チタン前駆体溶液に浸漬し、該溶液を保持した繊布を乾燥し、焼成するが、この場合、溶媒が乾燥されると同時に酸化チタン前駆体も表面に移行し、いわゆるマイグレーションが起きるため、酸化チタン前駆体は繊布の表面に形成され、繊布内部の繊維には被覆されない。しかしながら、繊布に溶液を保持させた後、溶液を乾燥する前に酸化チタン前駆体と相溶媒を含む溶液を光照射により光硬化樹脂とともに固定させると、次の段階の乾燥においては相溶媒のみが乾燥され、その結果、前記従来法のように、相溶媒の乾燥と同時に酸化チタン前駆体が表面に移行することがなく、繊布内部の繊維の表面にもそのまま残存する。この乾燥により、被覆物は繊布を構成する繊維全体を固定していた状態から単一繊維の間に亀裂が生じ、繊維一本一本の周囲に酸化チタン前駆体と光硬化樹脂が被覆された状態になり、繊維が分離する。この状態の繊布を焼成することにより、光硬化樹脂が除去され、酸化チタン前駆体のゲルが収縮し、更に酸化チタン前駆体が酸化チタンに変化し、繊維の垂直方向に収縮して、繊維一本一本に均一にかつ強固に酸化チタンが被覆されることになる。また、前記光触媒はフレキシブルであり、どのような形状の容器にも設置することができる。

【００１８】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面に基づき説明する。図１は本発明液中有害物質処理装置の一実施例を示すもので、図中１は透明石英管からなる容器を示し、該容器１内には液中有害物質処理用光触媒２が配置され、該容器１内にポンプ３を介して有害物質を含む溶液を循環通過させるようにし、容器１の近傍に設けた光源４から光を照射して有害物質を処理するように構成してある。尚、図中５は集光用ミラー、６は有害物質を処理された溶液を取り出したり、或いは新たな有害物質を含む溶液を供給するための取入取出口を示す。

【００１９】次に前記装置の使用例に即し、具体的な実施例を比較例と共に説明する。

（実施例１）平均繊維径７ミクロンのＥガラスモノフィラメント（単一繊維）約１０００本からなるヤーンを織ってなる平織の目付け５００ｇ／m^2、打込み密度タテ２０本／２５ｍｍ、ヨコ２５本／２５ｍｍ、厚さ０．５ｍｍ、引張強度１００ｋｇｆ／２５ｍｍのガラス繊布（ガラスクロス）を、酸化チタン前駆体であるチタンイソプロポキシド７６ｇと紫外線硬化樹脂４０ｇ及び濃塩酸１ｇをエチルアルコール８３ｇに溶解した溶液に浸漬

BEST AVAILABLE COPY

した。この溶液を保持させた繊布を溶液から取り出し、水銀ランプを用いて紫外線を繊布に照射し、光硬化樹脂を硬化させた。次に、６０℃で１時間乾燥し、その後、毎分１℃の昇温速度で４００℃まで昇温し、４００℃で１時間保持することにより光硬化樹脂を完全に除去し、更に５００℃で５時間焼成した。この処理でチタンイソプロポキシドはアナターゼ型を主体とする酸化チタンに変化し、更に繊布を構成する繊維の一本一本に均一に、かつ強固に酸化チタンが被覆できた。この場合の酸化チタンの膜厚は約０．３ミクロンであり、また、被覆した酸化チタン膜の繊布全体に対する量の比率は１８重量％であった。この繊布（触媒）を直径１２ｍｍ、長さ５００ｍｍの透明石英管に詰め、反応液を通し、ポンプにより循環させた。反応液は再蒸留水に２００ｍｇ／リットルのクロロホルムを溶解させた水溶液で、液温４０℃で低圧水銀灯により光照射した。約５時間の光照射でクロロホルムの９５％が分解された。この場合、水の濁りはなかった。次に反応液を取り替え、クロロホルムを同量溶解させた水溶液で同じ試験を行った。この試験を５０回繰り返したが、水の濁りはなく、また、クロロホルムの分解効率は最初の値から低下することなく、高効率を保っていた。

【００２０】（実施例２）実施例１で作成した繊布（触媒）を直径１２ｍｍ、長さ５００ｍｍの透明石英管に詰め、反応液を通し、ポンプにより循環させた。反応液は再蒸留水に２００ｍｇ／リットルのトリクロロエチレンを溶解させた水溶液で、液温４０℃で低圧水銀灯により光照射した。約１時間の光照射でトリクロロエチレンの９５％が分解された。この場合、水の濁りはなかった。次に反応液を取り替え、トリクロロエチレンを同量溶解させた水溶液で同じ試験を行った。この試験を５０回繰り返したが、水の濁りはなく、また、トリクロロエチレンの分解効率は最初の値から低下することなく、高効率を保っていた。

【００２１】（実施例３）実施例１で作成した繊布（触媒）を直径１２ｍｍ、長さ５００ｍｍの透明石英管に詰め、反応液を通し、ポンプにより循環させた。反応液は再蒸留水に１０ｐｐｍのシアンイオンを溶解させた水溶液で、液温４０℃で低圧水銀灯により光照射した。約１時間の光照射でシアンイオンの９５％が無機化され、無害物質に変わった。この場合、水の濁りはなかった。次に反応液を取り替え、シアンイオンを同量溶解させた水溶液で同じ試験を行った。この試験を５０回繰り返したが、水の濁りはなく、また、シアンイオンの除去率は最初の値から低下することなく、高効率を保っていた。

【００２２】（実施例４）実施例１で作成した繊布（触媒）を直径１２ｍｍ、長さ５００ｍｍの透明石英管に詰め、反応液を通し、ポンプにより循環させた。反応液は再蒸留水に２００ｍｇ／リットルの農薬（ＢＰＭＣ）を溶解させた水溶液で、液温４０℃で低圧水銀灯により光照射した。約２時間の光照射で農薬（ＢＰＭＣ）の９５％が除去された。この場合、水の濁りはなかった。次に反応液を取り替え、農薬（ＢＰＭＣ）を同量溶解させた水溶液で同じ試験を行った。この試験を５０回繰り返したが、水の濁りはなく、また、除去効率は最初の値から低下することなく、高効率を保っていた。

【００２３】（実施例５）実施例１で作成した酸化チタンを被覆した繊布（触媒）を塩化白金酸水溶液に浸漬して酸化チタンに対して１０重量％の白金を担持し、光を照射することにより、白金が酸化チタンの表面に析出した繊布を作成した。この繊布（触媒）を直径１２ｍｍ、長さ５００ｍｍの透明石英管に詰め、反応液を通し、ポンプにより循環させた。反応液は再蒸留水に２００ｍｇ／リットルのクロロホルムを溶解させた水溶液で、液温４０℃で低圧水銀灯により光照射した。約３０分の光照射でクロロホルムの９５％が分解された。この場合、水の濁りはなかった。次に反応液を取り替え、クロロホルムを同量溶解させた水溶液で同じ試験を行った。この試験を５０回繰り返したが、水の濁りはなく、また、クロロホルムの分解効率は最初の値から低下することなく、高効率を保っていた。

【００２４】（比較例１）実施例１で用いたガラス繊布を、酸化チタンの前駆体であるチタニアゾルに浸漬した後、６０℃で１時間乾燥し、その後５００℃で５時間焼成した。この処理でチタニアゾルはアナターゼ型を主体とする酸化チタンに変化したが、マイグレーションが起こり、酸化チタンは繊布の表面付近に多く会合し、繊維間のブリッジングや粒子の塊が生じ、粉落ちがあった。この場合、被覆した酸化チタンの繊布全体に対する量の比率は５０重量％であった。この繊布（触媒）を直径１２ｍｍ、長さ５００ｍｍの透明石英管に詰め、反応液を通し、ポンプにより循環させた。反応液は再蒸留水に２００ｍｇ／リットルのクロロホルムを溶解させた水溶液で、液温４０℃で低圧水銀灯により光照射した。約５時間の光照射でクロロホルムの８５％が分解されたが、酸化チタンの脱落により水がかなり濁った。次に反応液を取り替え、クロロホルムを同量溶解させた水溶液で同じ試験を行った。２回目は同条件で６０％が分解し、３回目は５０％が分解するというように、反応液を取り替えて試験を行うたびに酸化チタンの脱落が起き、２０回目以降は０％となり、触媒機能を失っていた。

【００２５】

【発明の効果】このように、本発明による液中有害物質処理用光触媒は、光透過性が良く、かつ水との接触面積が大きいため、液中の有害物質を高効率で処理できるという効果を有する。具体的には、液中に存在するトリクロロエチレン、クロロホルム、ダイオキシン等の有機ハロゲン化合物や、シアン、農薬成分等の分解処理をできるため、有機物を含んだ水を用いて超純水を作ることもできる。また、酸化チタン触媒の酸化力は非常に強いた

BEST AVAILABLE COPY

め、水中に存在する菌を殺すこともできる。この例としては、生体の酵素であるＣｏＡの働きを光照射した酸化チタンによって止めて殺菌することができる。また、繊布を構成する繊維の一本一本に均一にかつ強固に酸化チタン膜が被覆されているため、酸化チタンの剥離や脱落がなく、長期に亘り高効率を維持し、また、水の濁りもないので粉体等を回収する必要がないという効果を有する。また、フレキシブル性を有するので、複雑な形状の容器にも適用することが可能となり、カラム化も可能であるという効果を有する。

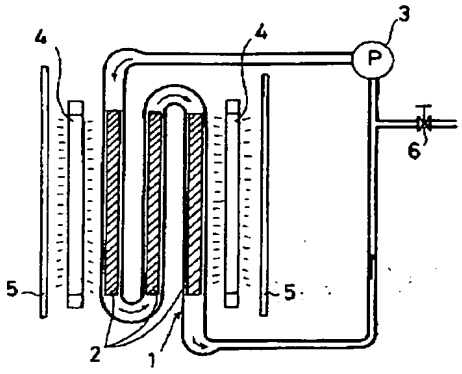
【図面の簡単な説明】

【図１】図１は本発明液中有害物質処理装置の一実施例の説明線図である。

【符号の説明】

1　容器
2　液中有害物質処理用光触媒
3　ポンプ
4　光源
5　集光用ミラー
6　取入取出口

【図１】



フロントページの続き

(72)発明者　伊藤　公紀
東京都目黒区鷹番１－14－11－106
(72)発明者　川島　孝一
岐阜県不破郡垂井町630　日本無機株式会社垂井工場内
(72)発明者　増田　竜司
岐阜県不破郡垂井町630　日本無機株式会社垂井工場内
(72)発明者　高橋　渉
岐阜県不破郡垂井町630　日本無機株式会社垂井工場内

THIS PAGE BLANK (USPTO)